



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 274 362 A1

4(51) B 01 J 20/10
C 07 C 29/76

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 J / 318 345 7	(22)	27.07.88	(44)	20.12.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Halle, 4010, DD
(72)	Bergk, Karl-Heinz, Prof. Dr. sc. nat.; Schwieger, Wilhelm, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Brandt, Astrid, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Pilchowski, Kurt, Doz. Dr. sc. nat.; Schäfer, Astrid, Dipl.-Chem., DD

(54)	Trennmittel für Ethylalkohol-Wasser-Mischungen
------	------------------------------------------------

(55) Trennmittel, Ethylalkohol-Wasser-Mischungen, Metallsilikathydrat

(57) Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Abtrennung von Ethylalkohol aus Ethylalkohol-Wasser-Mischungen mit Ethylalkoholgehalten unter 10 Vol.-%. Die Erfindung kann in allen Industriezweigen zur Wiedergewinnung von Ethylalkohol aus dampfförmigen oder flüssigen Ethylalkohol-Wasser-Mischungen verwendet werden. Als Trennmittel wird ein Metallsilikathydrat mit Schichtstruktur der Zusammensetzung $M_2O \times 18$ bis $22 SiO_2 \times 8,5$ bis $9,5 H_2O$ verwendet, das mit der Alkohol-Wasser-Mischung 10 bis 40 Minuten in Kontakt gebracht wird.

Patentanspruch:

Trennmittel für Ethylalkohol-Wasser-Mischungen, gekennzeichnet durch ein Metallsilikat mit Schichtstruktur der Zusammensetzung $M_2O \times 18 \text{ bis } 22 \text{ SiO}_2 \times 8,5 \text{ bis } 9,5 \text{ H}_2\text{O}$, worin M Kalium und/oder Wasserstoff ist, das mit der Alkohol-Wasser-Mischung 10 bis 40 Minuten bei Raumtemperatur in Kontakt gebracht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Abtrennung von Ethylalkohol aus Ethylalkohol-Wasser-Mischungen mit einem Ethylalkoholgehalt unter 10 Vol.-%. Die Erfindung kann in allen Industriezweigen zur Wiedergewinnung von Ethylalkohol aus dampfförmigen oder flüssigen Ethylalkohol-Wasser-Mischungen verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In chemisch-technischen und lebensmittelchemischen Prozessen fallen Ethylalkohol-Wasser-Gemische dampfförmig oder flüssig an. Die Aufarbeitung von Gemischen mit unter 10 Vol.-% Ethylalkohol zur Wiedergewinnung des Alkoholes kann durch folgende Technologien erreicht werden:

- Destillation (1),
- Dampfdestillation (2),
- Kondensation und Destillation (3),
- Membrantrennprozesse (4),
- Extraktion (5),
- Aussalzeffekt (6),
- Adsorption (7).

Die Technologien (1) bis (3) sind seit langem Stand der Technik. Nachteile dieser Verfahren sind die hohen Energiekosten und der große verfahrenstechnische Aufwand. Weiterhin ist der effektive Betrieb einer Destillationsanlage an den kontinuierlichen Anfall größerer Mengen Alkohol/Wasser gebunden. Die Membrantrennprozesse erfordern spezielle Membranen und für eine wirtschaftliche Auftrennung ist neben einer großen Membranoberfläche eine Vorkonzentrierung der Alkohol-Wasser-Mischung durch Destillation notwendig. Die Ausgangskonzentration des eingespeisten Alkohols liegt normalerweise bei über 50 Vol.-%. Verfahren der Alkohol-Extraktion haben sich nicht bewährt, da die eingesetzten Extraktionsmittel zu geringe Anreicherungen ergaben. Die Extraktion kann zwar durch Zusatz von Neutralsalzen (z. B. NaCl) durch den Aussalzeffekt verbessert werden, das führt aber zu einer unerwünschten Salzbelastung der wäßrigen Phase.

Für eine adsorptive Trennung sind spezielle Adsorbentien erforderlich. Auf Grund der relativ geringen Unterschiede in den Wechselwirkungen von Ethylalkohol und Wasser mit einer Adsorbentsoberfläche ist eine Verwendung von sogenannten hydrophoben Adsorbentien nicht sinnvoll. Die als hydrophob bezeichneten ZSM-Zeolithe besitzen eine ungenügende Affinität zu Ethylalkohol in Gegenwart von Wasser, so daß die Aufnahme von Ethylalkohol gering ist. Die bekannten Möglichkeiten zur Abtrennung von Wasser aus Alkohol, z. B. durch Verwendung wasserbindender Produkte, sind für die Abtrennung von Wasser zur Anreicherung von Ethylalkohol nur bei hohen Konzentrationen des Alkohols sinnvoll.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Mittel zur Abtrennung von Alkohol aus Wasser, das technisch leicht handhabbar ist und hohe Standzeiten besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für die Abtrennung von Alkohol aus Wasser ein geeignetes wasserunlösliches Silikat zu finden.

Erfindungsgemäß wird ein Metallsilikathydrat mit Schichtstruktur der Zusammensetzung $M_2O \times 18 \text{ bis } 22 \text{ SiO}_2 \times 8,5 \text{ bis } 9,5 \text{ H}_2\text{O}$, worin M Kalium und/oder Wasserstoff ist, mit der Alkohol/Wasser-Mischung 10 bis 40 Minuten bei Raumtemperatur in Kontakt gebracht.

Die verwendeten Metallsilikathydrate werden hydrothermal synthetisiert (DD 220584) bzw. durch Ionenaustausch aus der synthetisierten Form hergestellt. Das Kalium-Metallsilikathydrat ist durch folgende Röntgendiffraktionslinien gekennzeichnet (Cu-K α -Strahlung, Ni-Filter, Goniometergeschwindigkeit 2 Theta = 1°/min):

d in (nm)	Intensität in (%)
1,92	66
0,97	21
0,48	16
0,41	11
0,37	17
0,34	100
0,32	31

Aus dieser Kalium-Form wird durch einen Ionenaustausch mit H^+ eine gemischte Kalium/Protonen-Form hergestellt, die durch folgende Röntgendiffraktionslinien gekennzeichnet ist:

d in (nm)	Intensität in (%)
1,82	100
0,89	42
0,74	19
0,60	12
0,41	19
0,34	99
0,32	31

Der Kalium-Gehalt dieser Form beträgt kleiner 0,1 Ma.-%. Je nach Ionenaustauschbedingungen sind gemischtonige Kalium/Protonen-Formen unterschiedlicher Zusammensetzung möglich. Für die Abtrennung von Ethylalkohol aus wäßriger Lösung oder dampfförmiger Mischung ist keine Aktivierung der Metallsilikathydrate notwendig. Die Metallsilikathydrate werden in pulveriger Form oder zu Formkörpern verformt (DD 228 180) mit der wäßrigen Ethylalkohollösung in Kontakt gebracht. Das Verhältnis Flüssigkeit zu Feststoff soll dabei 10 l/kg bis 200 l/kg betragen. Das Kontaktieren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in bekannter Weise durchgeführt werden. Die Kontaktzeit soll 10 bis 40 Minuten betragen. Die Durchführung soll bei Raumtemperatur erfolgen. Dampfförmige Mischungen von Ethylalkohol/Wasser werden durch eine Schicht von verformtem Metallsilikathydrat in dafür technisch üblichen Apparaturen (Adsorptionssäulen) geleitet. Zur Rückgewinnung des Ethylalkoholes wird das abgetrennte und mit Ethylalkohol beladene Metallsilikathydrat auf eine Temperatur von 80 bis 100°C erwärmt. Auch eine Vakuumbehandlung führt zur Abgabe des Ethylalkoholes. Danach steht das Metallsilikathydrat wieder zur Aufnahme des Ethylalkoholes zur Verfügung.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Es wird ein Metallsilikathydrat der Zusammensetzung $K_2O \times 18 SiO_2 \times 8,5 H_2O$ verwendet. 1 g dieser Substanz wird mit 100 ml einer 1-Vol.-%igen Ethanol-Wasser-Mischung 40 Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach enthielt das Metallsilikathydrat 0,220 ml Ethanol/g.

Beispiel 2:

Es wird ein Metallsilikathydrat der Zusammensetzung $K_2O \times 21 SiO_2 \times 9 H_2O$ verwendet. 1 g dieser Substanz wird mit 100 ml einer 2-Vol.-%igen Ethanol-Wasser-Mischung 20 Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach enthielt das Metallsilikathydrat 0,332 ml Ethanol/g.

Beispiel 3:

0,50 g Metallsilikathydrat der Zusammensetzung $K_2O \times 22 SiO_2 \times 9,5 H_2O$ werden mit 100 ml einer 2-Vol.-%igen Ethanol-Wasser-Mischung 30 Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach betrug die Ethanol-Aufnahme 0,281 ml Ethanol/g.

Beispiel 4:

5 kg verformtes Metallsilikathydrat der Zusammensetzung $H^+/K_2O \times 22 SiO_2 \times 9,5 H_2O$ mit 0,05 Ma.-% Kalium wird in einer Adsorptionssäule mit Luft, beladen mit 1 Vol.-% Ethylalkohol und 5 Vol.-% Wasser, bei 20°C durchströmt. Die Verweilzeit betrug 40 Minuten. Das Metallsilikathydrat nahm bis zum Durchbruch 600 g Ethylalkohol auf.